

FACULDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

*ESTUDO DA ENERGIA DA BANDA DE CONDUÇÃO EM CÉLULAS
SOLARES SENSIBILIZADAS POR COMPLEXOS DE RUTÉNIO*

OCTÁVIO HERNANI FONTES

FACULDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

*ESTUDO DA ENERGIA DA BANDA DE CONDUÇÃO EM CÉLULAS
SOLARES SENSIBILIZADAS POR COMPLEXOS DE RUTÉNIO*

TRABAHLO REALAIZADO POR:
OCTÁVIO HERNANI FONTES
SOB ORIENTAÇÃO DOS PROFESSORES
LUÍS G. ARNAUT
CARLOS SERPA

COIMBRA 2010

Agradecimentos

À Deus por me dar força e entusiasmo nos trabalhos e na minha vida.

Gostaria de agradecer a minha família e aos meus colegas do departamento pelo apoio que me deram durante a minha investigação.

Índice

Agradecimentos	3
Introdução	5
Calorimetria fotoacústica resolvida no tempo	8
Descrição do sinal fotoacústico	9
Emissão por fluorescência e fosforescência	12
Recombinação de carga dos sensibilizadores adsorvidos em filmes de TiO_2	14
Dinâmica da transferência electrónica em DSSC	18
Secção experimental	20
Fotodegradação de N3 em filmes nanocristalinos de TiO_2	20
Instrumentos e reagentes	20
Preparação dos filmes (TiO_2 N3) por <i>Screen printing</i>	20
Filmes (TiO_2 N3) preparados por <i>Dr Blade</i>	22
Degradação do N719 em filmes nanocristalinos de TiO_2	25
Procedimento experimental	25
Espectros correspondentes a diferentes condições experimentais	26
Experiências de calorimetria fotoacústica	28
Preparação dos filmes Para as experiências de PAC	28
Caracterização espectroscópica dos filmes	29
Metodologia e equipamentos da calorimetria fotoacústica	32
Desconvolução das ondas acústicas	33
Amplitude do Sinal fotoacústico do filme sensibilizado por N3	34
Mudança de volume e entropia	35
Determinação da energia do estado de cargas separadas dos complexos de ruténio	36
Conclusão	38
Referências	39
Anexo I	41

Introdução

Um dos grandes desafios do nosso tempo é o aproveitamento da energia solar e outras fontes de energias renováveis para promover um desenvolvimento sustentável em grande escala. Para além da inocuidade face ao meio ambiente, a eficiência e os reduzidos custos de produção das células solares sensibilizadas por corante (DSSC, do inglês *dye-sensitized solar cells*) continuam a atrair considerável interesse tanto académico como comercial.

Em 1991, Grätzel e O'Regan deram um enorme avanço no desenvolvimento das DSSC, utilizando um material de eléctrodo com elevada área superficial, filmes semicondutores nanocristalinos de TiO_2 com espessura na ordem dos microns [1].

Nas células fotovoltaicas o corante sensibilizador (S) adsorvido na camada de TiO_2 vai absorver a radiação solar e transfere o electrão fotoexcitado para o semicondutor (SC), formando um par de cargas separadas. O sensibilizador oxidado é regenerado pelo mediador redox existente na solução de electrólito. Uma vez efectuado o trabalho através do circuito externo, o electrão volta para o contra eléctrodo onde reduz o dador de electrão oxidado, completando o ciclo. Desta maneira, a luz é convertida em electricidade sem transformação química permanente (Figura 1). O potencial produzido durante a iluminação corresponde à diferença entre o potencial químico dos electrões na banda de condução e o potencial redox do electrólito.

O sensibilizador *cis*-(ditiocianato)-Ru-bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato), complexo N3 (Figura 1), continua a ter um papel significativo para o desenvolvimento de uma nova geração de sensibilizadores mais eficientes e estáveis. As primeiras experiências fotoeléctricas com o sensibilizador N3 reportaram eficiências de conversão da luz em electricidade de 10% [2,3,4]. A performance do N3 motivou a síntese de vários complexos de ruténio visando melhorar o desempenho das células solares. De entre os mais estudados encontram-se o bistetrabutylamonium *cis*-ditiocianato-bis(2,2'-bipiridina-4-COOH,4'-COO⁻ - ruténio(II), (N719); o sensibilizador *cis*-dithiocianato-2,2'-bipiridina-4,4'-(COOH)₂-4,4'-tridecil-2,2'-bipiridina-ruténio(II) (N621), e o corante N749. A estrutura molecular dos compostos são mostrados na Figura 2.

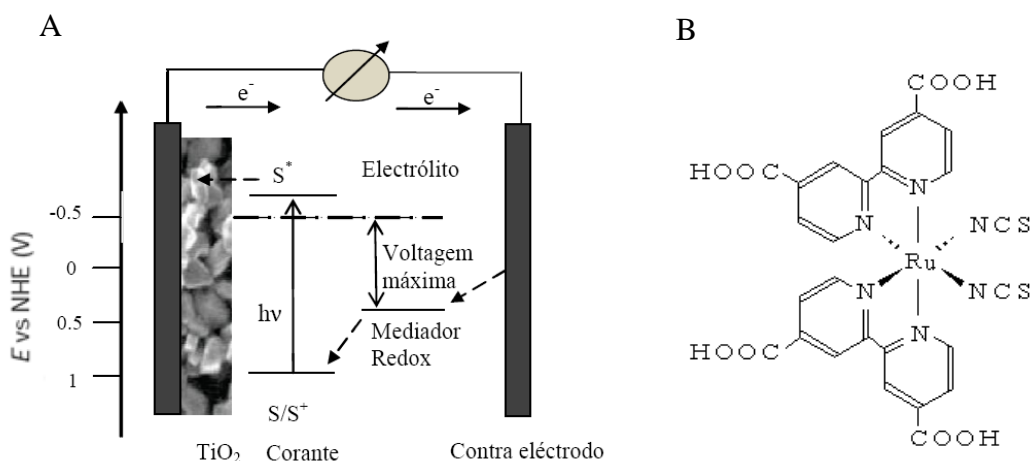


Figura 1. (A) Representação esquemática da DSSC ilustrando as etapas da conversão da luz em electricidade. A luz é absorvida pelo sensibilizador que está aderido à superfície do semiconductor, tipicamente constituído por partículas de TiO_2 . (B) Estrutura molecular do sensibilizador N3.

Devido ao grupo carboxilo, estes sensibilizadores podem ancorar à superfície nanocristalina do TiO_2 . As características e o modo de adsorção do sensibilizador, bem como a presença de prótons nos grupos ancorantes alteram a posição do nível de Fermi e, consequentemente, o potencial e a densidade de corrente do circuito eléctrico [5,6]. Assim, podemos melhorar a eficiência de conversão das células solares modelando a posição da banda de condução do semiconductor.

A eficiência de conversão global da célula (η) é determinada pela densidade de corrente medida em curto-circuito (J_{sc}), o potencial em circuito aberto (V_{oc}), factor de preenchimento da célula solar (FF) e intensidade da luz incidente (I_s).

$$\eta = J_{sc} V_{oc} FF / I_s \quad (1)$$

O factor de preenchimento varia entre 0 e 1 e é definido pela razão entre a potência máxima (P_{max}), e o produto $J_{sc} V_{oc}$.

$$FF = P_{max} / (J_{sc} V_{oc}) \quad (2)$$

Após a injeção do electrão a partir do corante fotoexcitado para os níveis aceitadores da banda de condução (cb) do semiconductor, a relaxação térmica e o aprisionamento conduzem à formação do estado de cargas separadas (CS) com o electrão localizado no limite da banda de condução. O calor libertado gera um pulso que é detectado pelo transdutor piezoeléctrico, e o sinal é monitorizado pela técnica da calorimetria fotoacústica resolvida no tempo (PAC, *time-resolved photoacoustic calorimetry*). Esta técnica tem sido empregue numa grande variedade de reacções em sistemas moleculares organo-metálicas, orgânicas e biológicas [7,8,9].

Neste trabalho determinamos a posição da energia da banda de condução (E_{cb}) dos filmes nanocristalinos de TiO_2 sensibilizados por corante pelo método da calorimetria fotoacústica, que serve como dado complementar dos estudos espectroscópicos nos processos de transferência de carga na interface corante/semiconductor.

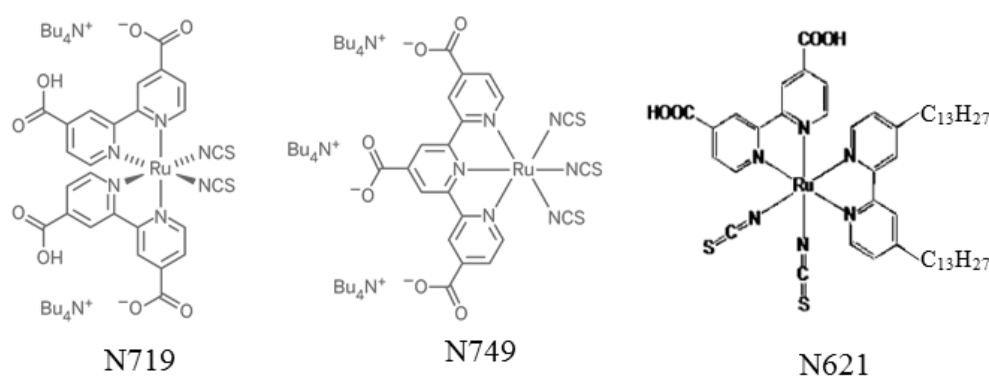


Figura 2. Estrutura química dos sensibilizadores baseados no complexo de ruténio N3. Bu_4N^+ (tetrabutílamónio) é o contra-íão dos sensibilizadores N719 e N749.

Calorimetria fotoacústica resolvida no tempo

A calorimetria fotoacústica resolvida no tempo é um método muito sensível para a determinação dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos dos eventos induzidos na amostra pela absorção da luz. Combinando os dados obtidos nas experiências de PAC com os de outros métodos espectroscópicos já bem estabelecidos, por exemplo, fotólise por relâmpago, obtemos um quadro informativo mais completo das propriedades do sistema.

Após excitação das moléculas por um pulso de laser, as transições não-radiativas da espécie formada causam um aquecimento local no meio – pulsos térmicos –, provocando mudanças de volume. A mudança de volume provoca na célula calorimétrica uma onda de pressão detectada pelo transdutor. Frequentemente escolhem-se células calorimétricas de irradiação frontal (Figura 3), as vantagens e os factores que determinam a performance deste novo arranjo experimental foram documentados por Arnaut e colaboradores [7]. Estas células permitem medir processos cinéticos e energéticos no tempo de vida entre 20 ns e poucos μ s. A separação entre o calor dissipado rapidamente, i.e., dentro do tempo de integração do calor, e o calor armazenado por espécies com tempo de vida para além da resolução temporal do equipamento, depende do tempo de resposta do equipamento utilizado na detecção do sinal, do pulso do laser, e do arranjo experimental do equipamento.

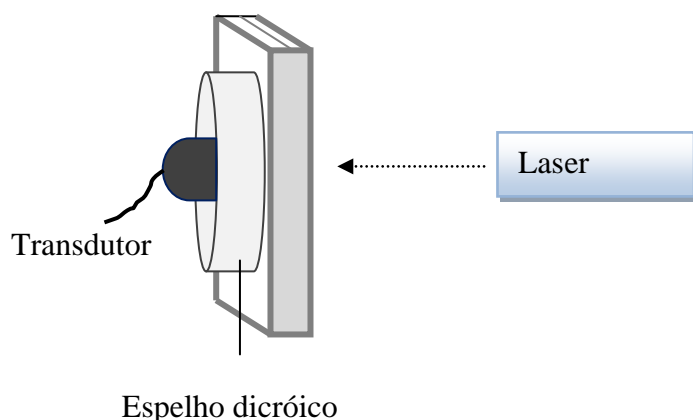


Figura 3. Célula fotoacústica segundo o modelo de irradiação frontal. O transdutor está acoplado à célula irradiada.

Descrição do sinal fotoacústico

Existem duas contribuições principais para a mudança total do volume nas reacções químicas fotoinduzidas. Uma deriva da variação de volume induzido termicamente na solução (ΔV_{th}), a qual está relacionado com o coeficiente de expansão isobárica (β). A nível molecular a mudança de volume estrutural (ΔV_r) reflecte os movimentos das moléculas fotoexcitadas e/ou o solvente envolvente em resposta a eventos tais como mudanças do momento dipolar, transferência de carga, e fotoisomerização [10]. Estas mudanças de volume originam uma onda de pressão que propaga no fluido.

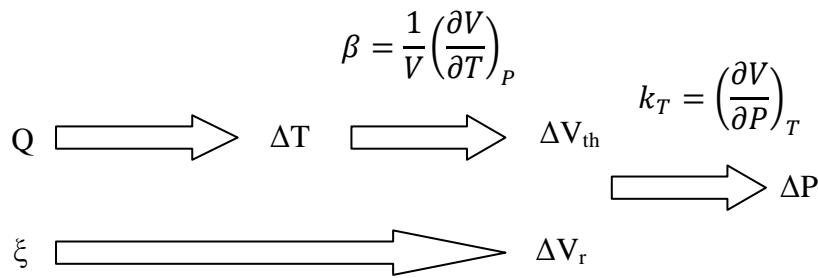


Figura 4. As mudanças de entalpia (calor, Q) são convertidas para mudanças de temperatura através da capacidade calorífica a pressão constante (VC_p), e para mudanças de volume da solução através do coeficiente de expansão isobárica. ξ indica todos os rearranjos molecular, atómico e electrónico que conduzem a uma mudança estrutural. As mudanças de pressão provenientes das variações volumétricas são medidas pela compressibilidade isotérmica (k_T).

Assim, a mudança total da pressão causada pela expansão na solução é dada pela equação [10]

$$\Delta P = -\frac{1}{k_T} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)_T = -\frac{1}{k_T} \left(\frac{\Delta V_{th} + \Delta V_r}{V} \right)_T \quad (3)$$

onde V é o volume irradiado, o sinal eléctrico captado pelo transdutor é proporcional a mudança de pressão.

o sinal também está linearmente relacionado com a quantidade de fotões absorvidos, n_{abs} :

$$n_{abs} = \frac{N_{ph}}{N_A} (1 - 10^{-A}) \quad (4)$$

onde A é a absorvância da solução no comprimento de onda de excitação λ , N_A constante de Avogadro, e N_{ph} o número de fótons incidentes. Desta maneira o sinal fotoacústico total é dado por

$$H^S = kn_{abs}^S \left(\alpha \frac{\beta}{C_p \rho} E_\lambda + \Delta V_e \right) \quad (5)$$

sendo $E_\lambda = N_A hc / \lambda$ a energia de 1 mol de fótons de comprimento de onda λ (igual a 1 Einstein), $\alpha = Q/E_\lambda$ é a fracção da energia absorvida (E_λ) libertada como calor. ΔV_e define a mudança de volume estrutural por Einstein absorvido, C_p capacidade calorífica a pressão constante, ρ a densidade, e β o coeficiente de expansão térmica da solução.

Em soluções diluídas, estas são propriedades do solvente. ΔV_e e Q são quantidades molares, calculadas por cada mole de fóton absorvido. Para se determinar α e ΔV_e , a constante instrumental (k) deve ser determinada comparando o sinal da amostra com da referência calorimétrica, *i.e.* sistema o qual liberta toda a energia absorvida como calor num tempo menor que a resposta instrumental.

Para se obter a relação entre o calor libertado e o sinal que é determinado é necessário proceder a calibração de todo o equipamento montado. Isto é conseguido usando uma referência calorimétrica.

A referência calorimétrica é idealmente uma substância cujo espectro de absorção sobrepõe o da amostra, não é fluorescente (ou sendo fluorescente deve-se conhecer o rendimento quântico), voltam para o estado fundamental com tempos muito menor que o tempo de integração (poucos nanosegundos), é quimicamente estável, e 100% eficiente em dissipar toda a energia absorvida. Não devem exibir efeitos multifotónicos ou de depleção no estado fundamental para a fluência do laser utilizada na experiência.

Na literatura encontramos como exemplos, o ferroceno e o α -hidroxibenzofenona [11,12]. Dependendo do meio e da gama do comprimento de onda, muitas substâncias podem ser utilizadas como referências calorimétricas. Deve-se evitar substâncias com baixo coeficiente de absorção uma vez que seriam necessárias grandes concentrações, as quais afectariam o coeficiente de expansão térmica.

A referência calorimétrica e a amostra devem ser medidas sob as mesmas condições experimentais, isto é, mesmo solvente, comprimento de onda, temperatura, e disposição geométrica.

Pode-se escrever o sinal na referência calorimétrica como

$$H^R = kn_{abs}^R \frac{\beta}{C_P \rho} E_\lambda \quad (6)$$

No caso de produtos permanentes ou espécies transientes caracterizadas por tempo de vida mais longo *ca.* 10 μ s serem os únicos produtos da fotoreacção, as amplitudes dos sinais fotoacústicos serve para determinar o calor e as mudanças de volume estrutural aplicando a equação 7 (obtida da razão entre a equação 5 e 6), relacionando a amplitude do sinal fotoacústico normalizado das soluções da amostra e do solvente, H_n^S e H_n^R , respectivamente.

$$\frac{H_n^S}{H_n^R} = \alpha + \frac{\Delta V_e}{E_\lambda} \frac{C_P \rho}{\beta} \quad (7)$$

Para as espécies transientes com o tempo de vida dentro do tempo de resposta do transdutor, as informações cinéticas são obtidas considerando que o sinal é uma convolução no tempo entre a função de transferência do instrumento obtido pela referência calorimétrica, e a derivada em ordem ao tempo da equação 7.

Através de processos de desconvolução os parâmetros cinéticos, entálpicos e volumétricos podem ser calculados. A separação do calor dissipado e do volume estrutural na equação 7 é conseguido medindo o sinal como função da razão $C_P \rho / \beta$. Em soluções aquosas, $C_P \rho / \beta$ depende fortemente da temperatura principalmente devido a mudança de β . Assim, a separação da contribuição térmica e volumétrica são obtidas efectuando medidas a várias temperaturas numa gama relativamente próxima da temperatura ambiente.

O sucesso das experiências de PAC depende do conhecimento das cinéticas de reacções em relação ao tempo de integração do calor depositado. No caso em que a reacção é muito rápida (muitas vezes classificada como “prompt”), a amplitude da onda depende só do calor depositado durante o processo - possibilitando a comparação directa entre os dois sinais. Por outro lado, em processos não muito rápidos - onde se verifica um desfasamento de amplitude e tempo -, pode-se implementar o algoritmo de Marquardt para a desconvolução do sinal fotoacústico [7]. Os processos muito lentos que podem acontecer depois dos processos de interesse são excluídos no balanço energético, o que é uma característica vantajosa desta técnica.

Emissão por fluorescência e fosforescência

A fluorescência e a fosforescência são fenómenos de luminescência provenientes dos estados excitados após absorção de radiação. Na emissão por fluorescência o número quântico de *spin* (S) entre o estado inicial (S_1) e final (S_0) é o mesmo, a transição é permitida por *spin* ($\Delta S = 0$). Na fosforescência existe alteração no número quântico de *spin*; a transição do estado tripleto de mais baixa energia (T_1) ao estado fundamental S_0 é proibida por *Spin*.

Os estados excitados podem sofrer uma conversão interna (CI) para um estado electrónico de energia mais baixa da mesma multiplicidade, e em seguida ocasiona uma relaxação vibracional na qual o excesso de energia vibracional é dissipado como calor em aproximadamente 10^{-11} segundos. A conversão intersistemas (CIS) é outro caminho do estado fluorescente com transições proibidas entre estados de multiplicidade distinta. Tanto a fluorescência e a fosforescência ocorrem usualmente a partir do estado S_1 . Isto porque a desactivação de estados singuleto superiores até S_1 via conversão interna é extremamente rápida. O Diagrama de Jablonski (Figura 5) apresenta possíveis caminhos da molécula no estado excitado. A probabilidade destas transições ocorrerem varia em muitas ordens de magnitude. Na Tabela 1 temos os tempos característicos dos vários processos fotoquímicos.

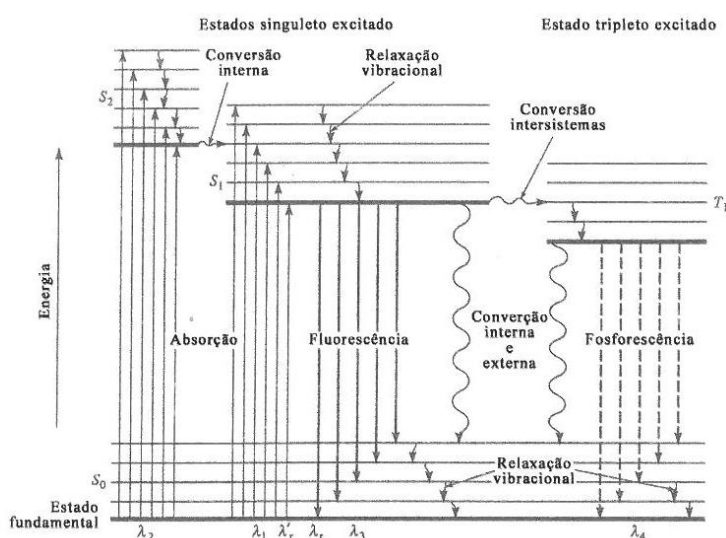


Figura 5. Diagrama de Jablonski representando os processos que acontecem após a absorção da luz [13].

O tempo de vida experimental e o rendimento quântico de emissão Φ_e dependem da estrutura molecular e das condições experimentais.

O rendimento quântico de fluorescência Φ_F é definido como a razão entre o número de fótons emitidos por fluorescência e o número de fótons absorvidos. Em princípio todos os estados excitados emitem um certo número de fótons, mas na prática uma molécula será significativamente fluorescente se a sua eficiência quântica tiver magnitude considerável (entre 0.1 e 1).

Em soluções à temperatura ambiente, os processos de supressão bimoleculares e as reacções químicas activadas termicamente são concorrentes com o decaimento radiativo de um estado excitado [14]. Assim, Φ_e pode ser muito pequeno mesmo que a eficiência dos estados que emitem seja perto da unidade. Normalmente, arrefecendo a temperaturas muito baixas de 77 K (temperatura de ebulição do nitrogénio líquido) e tornando a amostra rígida aumentamos a intensidade de fluorescência. Outra maneira de prevenir a supressão difusional é utilizar uma matriz de solvente rígida, que irá restringir certos movimentos moleculares (e.g., torção das ligações C=C ou extensão das ligações C—C) que são particularmente eficientes em promover as transições não-radiativas. Também a natureza dos solventes como a viscosidade, a polaridade e a carácter prótico afectam significativamente a luminescência. O aumento da viscosidade impede a rotação dos grupos presentes nas moléculas, resultando num aumento da intensidade de fluorescência.

A presença de grupos substituintes afecta a intensidade e o tipo de luminescência, sendo que a presença de grupos hidroxí (-OH), metoxi (-OR), amino (-NR₂), cianeto (-CN) e sulfónico (-SO₃H) têm tendências em aumentar a fluorescência. Por outro lado, grupos carboxílicos (-COOH), carbonilos (-C=O) e halogénios favorecem o cruzamento intersistema e por conseguinte diminuem a fluorescência.

Tabela 1. Tempos característicos dos vários processos fotoquímicos [15].

Processo	Tempos característicos
Absorção	10^{-15} s
Relaxamento vibracional	$10^{-12} - 10^{-10}$ s
Tempo de vida do estado excitado S ₁	$10^{-10} - 10^{-7}$ s → fluorescência
Cruzamento intersistemas	$10^{-10} - 10^{-8}$ s
Conversão interna	$10^{-11} - 10^{-9}$ s
Tempo de vida do estado excitado T ₁	$10^{-6} - 1$ s → fosforescência

Recombinação de carga dos sensibilizadores adsorvidos em filmes de TiO_2

No nosso estudo, utilizamos a calorimetria fotoacústica para melhor entendermos a dinâmica da transferência electrónica interfacial dos complexos de ruténio (II) adsorvidos em filmes nanocristalinos de TiO_2 . O N3 é bastante estudado por ser um dos mais eficientes na conversão da energia solar em electricidade ($\sim 10\%$ com irradiação AM 1.5) no fabrico das DSSC [2]. Os compostos representados na Figura 2 (N719, N749 e N621) também têm um papel crucial no avanço da tecnologia das DSSC [6,16]. A excitação óptica do corante adsorvido no filme de TiO_2 origina uma injeção rápida do electrão para a banda de condução do semiconductor, gerando um estado de separação de cargas [17,18]. A injeção do electrão compete eficientemente com a relaxação do estado excitado. Na verdade, este processo de transferência tem sido muito estudado através da espectroscopia de absorção do transiente na escala temporal dos femtosegundos. Por outro lado, a recombinação é $\sim 10^9$ vezes menor [19]. No entanto, o aumento da constante de velocidade de recombinação k_{CR} (Figura 6) afecta negativamente o desempenho das células solares, mesmo quando temos um sensibilizador que esteja bem acoplado no TiO_2 que, nesta situação, promoveria a injeção do electrão na banda de condução.

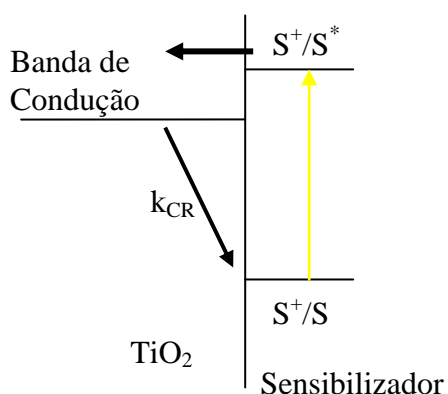


Figura 6. Processo de transferência de electrão com o sensibilizador adsorvido no filme nanocristalinos de TiO_2 .

Nos estudos que realizamos o electrólito não está presente. O corante adsorvido no filme nanocristalinos de TiO_2 é introduzido na célula fotoacústico com a solução de acetonitrilo. Nestas experiências o electrão injectado na banda de condução vai recombinar com o sensibilizador oxidado.



Considerando que os electrões injectados recombinam a partir da banda de condução ou a partir dos estados de aprisionamento situados no limite da banda de condução, pode-se escrever a dependência da energia livre da reacção de recombinação ($\Delta G^{0'}$) como [20]

$$\Delta G^{0'} \propto (k_B T) \left[\frac{E_{CB}}{q} - E^{0'} \right] \quad (9)$$

onde $E^{0'}$ é o potencial redox formal do sensibilizador no estado fundamental, E_{CB} é a energia da banda de condução do semiconductor, k_B é a constante de Boltzmann, q é a carga elementar e T a temperatura em Kelvin.

De acordo com a teoria semi-clássica [21], a constante de velocidade de transferência do electrão k_{D-A} entre os reagentes a uma distância fixa é determinada por três parâmetros: o elemento de matriz do acoplamento electrónico, H_{AB} , pela variação da energia livre da reacção ($\Delta G^{0'}$), e energia de reorganização λ , a qual inclui coordenadas intramolecular e do solvente. A expressão da constante de velocidade é dada por,

$$k_{D-A} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} |H_{AB}|^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G^{0'} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (10)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . Para a reacção de segunda ordem – para este caso da recombinação entre os electrões da banda de condução e o sensibilizador oxidado -, a obtenção do termo do acoplamento electrónico através da constante de velocidade de segunda ordem requer um modelo para a distribuição das distâncias dos reagentes durante o processo de transferência de carga [22].

Em eléctrodos planares, a expressão que relaciona H_{AB} com a constante de velocidade para a transferência electrónica k_{et} , assumindo uma distribuição aleatória das distâncias entre os electrões no TiO_2 e o aceitante adsorvido, fica [23]

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} |H_{AB}|^2 \frac{l_{SC}}{d_{SC}^{2/3} (6/\pi)^{1/3}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^{0'} + \lambda)^2}{4\pi k_B T}\right) \quad (11)$$

onde l_{SC} é o comprimento efectivo do acoplamento entre o complexo M(III) e o eléctrodo, e d_{SC} é a densidade dos estados na banda de interesse.

A comparação das equações 10 e 11 mostra que o acoplamento electrónico para a reacção de segunda ordem é modificado pelo termo $l_{SC}/[d_{SC}^{2/3} (6/\pi)^{1/3}]$, o qual tem unidades de cm^3 , assim k_{et} é medido em $cm^3 s^{-1}$.

Alternativamente, sem fazer nenhuma suposição na forma das distribuições da distância electrão-aceitador, a constante de velocidade de segunda ordem pode ser relacionado rigorosamente com o acoplamento electrónico entre o sensibilizador oxidado adsorvido e os estados electrónicos ocupados no eléctrodo de TiO_2 depois da injeção do electrão, na seguinte forma:

$$k_{et} = \nu |H_{AB}|^2 FC \quad (12)$$

onde $\nu = 2\pi/\hbar$ é o factor frequência, FC é o factor nuclear e H_{AB} é o factor de acoplamento electrónico para o processo de recombinação de carga.

$$FC = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda K_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^{0'} + \lambda)^2}{4\lambda K_B T}\right)$$

$$H_{AB} = H_{AB} \sqrt{\frac{l_{SC}}{d_{SC}^{2/3} (6/\pi)^{1/3}}}$$

Assim, os valores da razão $(k_{et}/FC)^{1/2}$ fornece-nos as estimativas dos acoplamentos electrónicos durante a recombinação de cargas entre os vários sensibilizadores oxidados e os electrões no filme nanocristalinos de TiO_2 .

O valor de $H_{AB}I_{SC}^{1/2}$ representa o acoplamento electrónico total integrado em toda a distância do eléctrodo, e é directamente descrita pela constante de velocidade de segunda ordem sem considerar a distribuição das distâncias aceitador/electrão no sistema em estudo.

O valor de H_{AB} é uma quantidade baseada em outras quantidades físicas e assume um comprimento de acoplamento eficaz de 3×10^{-8} cm.

Os valores estimados de H_{AB} usando a equação 11 são satisfatórios, e representam os acoplamentos electrónicos do contacto entre a espécie redox adsorvida e os estados electrónicos ocupados do TiO_2 associados com o processo de transferência de carga.

Quando $-\Delta G^{0'} > \lambda$, a constante de velocidade para a transferência electrónica deve diminuir com o aumento da *driving force*. A tendência oposta também é observada, e os ajustes do k_{CR} na equação 12 conduzem, no caso estudado do N3, $\lambda \approx 1.0$ eV [20].

Na classe dos complexos de ruténio (II) que estudamos, temos o átomo central de metal coordenado com a bipyridina (bpy) e ligandos tiocianatos. Os estados excitados da transferência de carga do metal para o ligando (MLCT), em que a luz absorvida promove o electrão a partir das orbitais d do metal para as orbitais π^* do ligando, têm permitido construir as mais eficientes DSSC. Conforme foi dito acima, existe uma grande assimetria na cinética da injeção do electrão para o semiconductor e a recombinação de carga para o sensibilizador oxidado. Parte da explicação para esta fortuita diferença está em que a injeção ocorre das orbitais π^* ligadas a superfície, enquanto na recombinação estão envolvidos as orbitais t_{2g} do metal central. Também a recombinação acontece entre níveis de energia e é mediado pelas flutuações das energias vibracionais. Portanto, assiste-se a uma influência dos factores nucleares os quais não intervêm na injeção directa do electrão.

Os factores termodinâmicos e a participação das orbitais podem explicar a grande diferença das constantes de velocidade entre a separação de cargas e a recombinação de cargas na interface de TiO_2 .

Dinâmica da transferência electrónica em DSSC

Nesta secção iremos abordar a dinâmica da transferência do electrão do N3 em DSSC que naturalmente pode ser estendida para sistemas mais simples. Vários estudos utilizam este corante e o par redox iodeto/triiodeto como sistema modelo no entendimento do processo de transferência do electrão na interface molécula-semicondutor.

A excitação óptica do N3 no filme de TiO₂ resulta numa rápida injeção do electrão na banda de condução (cb) na ordem dos picosegundos com eficiência quântica perto de 100% [19]. Em contraste, a reacção de recombinação (4) é muito menor, tipicamente com tempo de vida em microsegundos, como ilustra o exemplo da Fig. 7. Esta assimetria é sem dúvida um factor essencial na eficiência de conversão da energia solar em células baseadas neste tipo de filmes. Outro processo de recombinação (5) é a reacção do triiodeto com os electrões da banda de condução. Esta reacção geralmente não é muito relevante nas células com o corante N3 e derivados deste complexo tais como N719, N621 e N749; isto Porque a regeneração do sensibilizador oxidado pelo iodeto é muito rápida e quantitativa. A quantidade de electrões que recombina por este caminho é muito pequena e não tem influência significativa na densidade da corrente eléctrica. Contudo, estes electrões podem influenciar o nível de quasi-Fermi do semicondutor e assim terem um grande efeito no V_{oc} .

O transporte dos electrões para a parte de trás do eléctrodo de TiO₂ leva algum milissegundos. O electrólito inserido nos poros do filme nanocristalino de TiO₂ reduz o sensibilizador oxidado ($\sim 10^{-8}$ segundos).

A dinâmica da transferência do electrão é geralmente entendida em termos da Teoria de transferência electrónica não adiabática de Marcus. Enquanto a injeção do electrão é cineticamente óptimo, a elevada exoergicidade na recombinação do electrão (4) pode fazer o sistema caminhar na região invertida de Marcus, onde o processo de transferência de carga decresce com o aumento da energia livre de Gibbs. Os níveis discretos de energia e as flutuações das energias vibracionais que medeiam durante a recombinação de cargas são também invocados para explicar a diferença entre a cinética de injeção e os processos de recombinação de cargas [24].

Gerischer formulou uma teoria para a injeção do estado excitado na banda de condução do semiconductor [25]. A velocidade de transferência electrónica interfacial na superfície do eléctrodo é proporcional a sobreposição dos estados excitados ocupado do dador com os estados desocupados do aceitador:

$$k_{inj} = \int k(E)D(E)W_{don}(E)d(E) \quad (13)$$

onde E é a energia, k(E) é a frequência de transferência, D(E) a densidade dos estados desocupados do aceitador (DOS) no semiconductor, e $W_{don}(E)$ é a função de distribuição do sensibilizador. As flutuações na solvatação do sensibilizador originam uma distribuição das energias do estado excitado. Deste modo, a constante de velocidade de injeção através do sensibilizador deve depender criticamente da sobreposição da função de distribuição do estado excitado do sensibilizador com DOS do semiconductor.

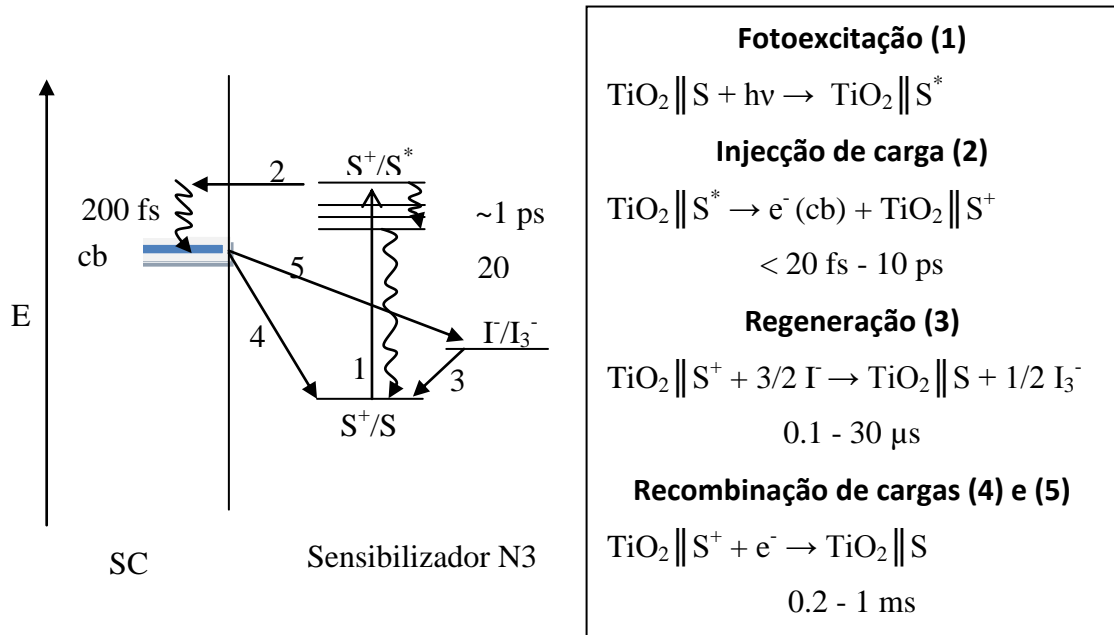


Figura 7. Processo de transferência de electrão interfacial entre o corante N3 adsorvido e o semiconductor (SC). A injeção de carga do estado excitado do sensibilizador (S^*) para a banda de condução (cb) é aproximadamente 10^8 segundos mais rápida do que a reacção de recombinação de cargas (4).

Secção experimental

Fotodegradação de N3 em filmes nanocristalinos de TiO₂

Instrumentos e reagentes

O corante *cis*-di(tiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4-4'-dicarboxylato)ruténio(II) (N3) é estável e eficiente na conversão da energia solar em energia eléctrica - superior a 10% depende muito do modo de fabrico da célula solar sensibilizadas por corante.

No entanto, a degradação pode representar um grande inconveniente durante a etapa da adsorção do N3 no filme de TiO₂, afectando não só a região de absorção do comprimento de onda como também o desempenho geral da célula.

Neste estudo iremos entender a influência da luz na degradação do N3 em filmes de TiO₂, preparados pela técnica de *screen printing* e *Dr Blade*, por cima de uma lâmina de vidro. As análises da absorção (UV-Vis) foram feitas com o espectrofotómetro Shimadzu UV – 2100, usando um adaptador para as lâminas de vidro.

O corante N3 (*Solaronix*, Ruthenium 535) foi utilizado como fornecido; o coeficiente de extinção molar à 534.5 é $\sim 1.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

A solução de N3 é dissolvida em etanol (*Sigma-Aldrich*; pureza > 99%) e colocada em banho de ultasons durante 30 minutos.

Foram utilizadas lâminas para microscopia sobre a qual é colocada a Pasta de TiO₂ (*Solaronix*, Ti-Nanoxide HT/SP).

Preparação dos filmes (TiO₂|N3) por *Screen printing*

Na preparação por *screen printing* a pasta é depositada por cima do ecrã (screen). Uma pequena pressão é feita sobre uma borracha até se conseguir uma superfície uniforme de TiO₂. O filme é mergulhado numa solução de N3 preparada com o solvente etanol. O grau de adsorção depende muito da concentração de N3, temperatura e da espessura do filme. Independente mente das condições experimentais atinge-se o pico máximo de adsorção após 12 horas. Neste estudo os filmes foram mergulhados durante 15 horas na solução de N3 e protegidos da luz do laboratório.

A Figura 8 representa o espectro de absorção do filme imediatamente quando este foi retirado da solução. Observou-se um desvio para o azul de ≈ 10 nm relativamente a banda larga de N3 em solução de etanol ($\lambda_{\text{max}} = 532$ nm).

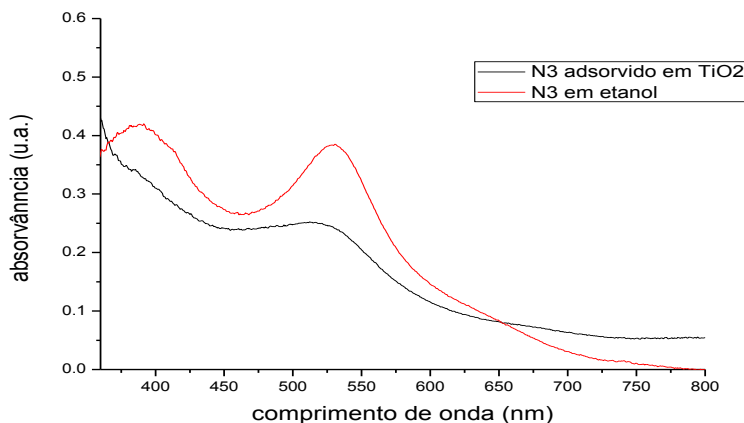


Figura 8. Espectro de absorção do corante na solução (a vermelho) e adsorvido no filme de TiO2 (a preto).

Na Figura 9 o espectro (B) foi tirado depois de o filme estar duas horas no escuro.

Em seguida, a amostra foi exposta à luz de uma lâmpada fluorescente por 30 minutos. No escuro a banda desviou-se ligeiramente para $\lambda = 510.5$ nm; sob à influência da luz a degradação é visivelmente notória com a mudança de cor, e o máximo da banda é consideravelmente desviado para 475 nm.

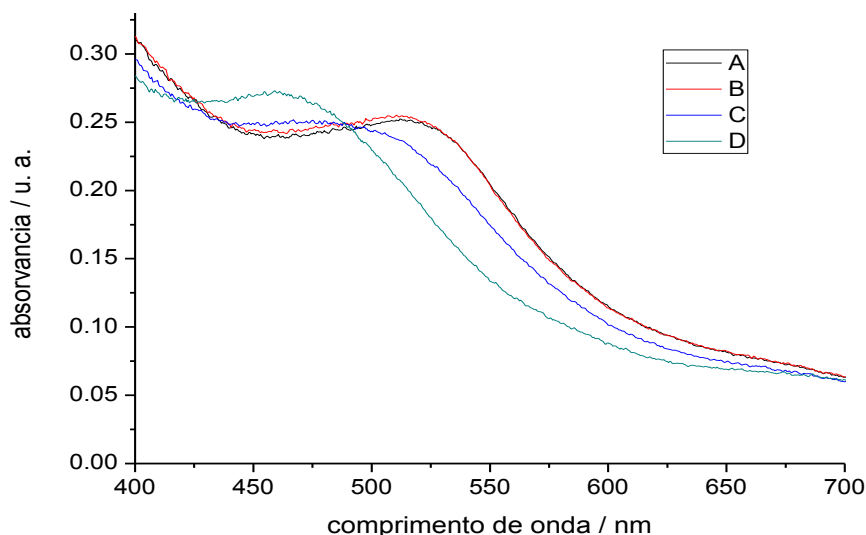


Figura 9. Espectro de absorvância de N3 adsorvido no filme de TiO2 (A) e, duas horas no escuro (B). O espectro de absorção (C) é quando o filme é exposto a 30 minutos de luz.

A degradação do corante continua enquanto o filme estiver exposta no ambiente do laboratório; passados 22 horas no exterior observa-se uma cor diferente por causa do desvio para $\lambda = 459$ nm (Figura 9, espectro D).

Para atenuar a degradação, os filmes podem ser guardados num solvente e protegidos da radiação da luz visível. Nestas experiências os filmes foram mergulhados em acetonitrilo e cobertos com folhas de alumínio, reduzindo bastante a degradação.

Tabela 2. Comprimentos de onda e Absorvâncias dos espectros representados na Figura 9.

Filme	λ_{max} (nm)	Absorvância
A	512	0.25
B	510.5	0.25
C	475	0.25
D	459	0.27

Filmes (TiO₂|N3) preparados por *Dr Blade*

Esta técnica permite obter filmes de TiO₂ com espessura maior que a dos filmes preparados por *screen printing*. No entanto, a uniformidade e a homogeneidade é mais difícil de se conseguir até a esta data.

Na Figura 3, o espectro A representa a absorvância do filme de TiO₂ tirado depois de estar 18 horas na solução de N3, o comprimento de onda devia-se para 512 nm. Na etapa seguinte, o filme foi deixado em acetonitrilo durante 9 horas mas coberto para evitar a luz. A banda caminha ligeiramente para 499.5 nm (Figura 10, espectro B).

Por mais 22 horas na solução e sempre protegido da luz tiramos um novo espectro de absorção (Fig. 10, espectro C), a banda desviou-se para o vermelho (501.5 nm).

Nova degradação continua quando o filme é colocado no escuro por mais 4 dias (Fig. 10, espectro D), $\lambda = 491$ nm. Estando 5 horas (14h-19h) em ambiente laboratorial o composto muda para a cor alaranjada com máximo da banda à 480.5 nm (Fig.10, espectro E).

Também deixamos um filme de N3 adsorvido no ambiente do laboratório durante 10 dias. Notamos uma notória mudança de cor para o laranja (Figura 11).

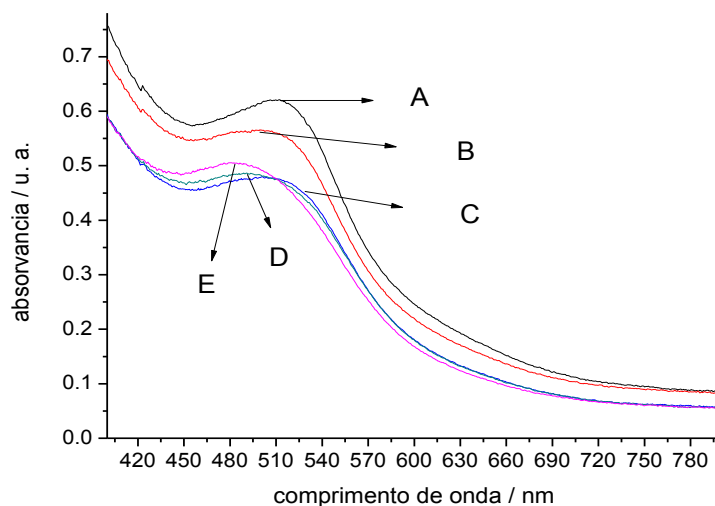


Figura 10. Espectros de absorção de filmes de TiO₂ sensibilizados por N3, preparados por *Dr Blade* sujeitos a diferentes ambientes laboratoriais.

Tabela 3. Absorvâncias dos comprimentos de onda máximo da Figura 3.

Filmes	λ_{max} (nm)	Absorvâncias
A	512	0.62
B	499.5	0.57
C	501.5	0.48
D	491	0.48
E	480.5	0.5

Da análise e observações tiradas da degradação do N3 em filmes de TiO₂ preparados no laboratório podemos concluir:

- A degradação não acontece só das alterações que podem ser causadas na superfície do TiO₂. A fotodegradação pode ocorrer quando o N3 das camadas superiores está em contacto com ambiente natural do laboratório;
- A degradação pode ser evitada deixando o filme sempre húmido, mergulhada numa solução, e protegida da luz;
- A fotodegradação do N3 é quantitativamente maior em filmes de *screen printing* (espessura menor) do que nos filmes preparados pela técnica de *Dr Blade*;

- d) O ligando tiocianato (NCS^-) é a parte mais sensível do corante, provavelmente será trocado por H_2O ou OH^- em contacto com o exterior, sendo a troca acelerada na presença da luz [26];
- e) Em estudos de calorimetria fotoacústica e na construção de células fotovoltaicas sintetizadas por corante podemos obter melhores resultados com filmes preparados por *screen printing* e de espessuras maiores.

A degradação do N3 nos filmes de TiO_2 tem sido observada no escuro originando uma ligeira mudança para o azul no espectro de absorção. A combinação da luz com a presença de centros acídicos à superfície aumenta nitidamente a degradação. Para se evitar esta situação os filmes de TiO_2 devem ser colocados de imediato na solução de N3 a uma temperatura entre 60-80 °C e mantidos ao abrigo da luz.

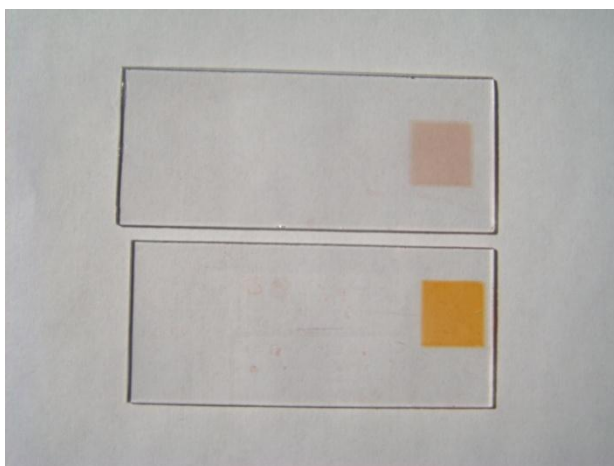


Figura 11. Comparação entre dois filmes de TiO_2 sensibilizados por N3.

Em cima, N3 não degradado; em baixo o filme de N3 esteve em contacto com o exterior do laboratório durante 10 dias.

Degradação do N719 em filmes nanocristalinos de TiO₂

Procedimento experimental

O corante (Bu₄N)₂[Ru(dcbpyH)₂(NCS)₂], denominado por N719, é a forma diprotonada do N3 contendo na sua estrutura o contra-íon tetrabutílamônio (Bu₄N⁺).

Para se obter eficiências de conversões de energias altas é preciso otimizar a corrente e a voltagem do circuito nas células solares. O sensibilizador completamente protonado (N3) vai transferir os seus prótons para a superfície de TiO₂, mudando positivamente a energia da banda de condução. Esta alteração afecta o V_{oc} e a I_{sc} do circuito e deste modo a eficiência da célula. Por esta razão, o desempenho do N719 e N621 foram analisados em células fotovoltaicas [6,27,28].

Nesta experiência preparamos 4 filmes de TiO₂ nanocristalinos (Solaronix, Ti-Nanoxide HT/SP) sensibilizados com N719 (Solaronix).

Os espectros de absorção foram determinados usando um adaptador para filmes no compartimento das amostras do espectrofotómetro Shimadzu UV-2100. Através do *screen printing* a pasta mesoporos nanocristalina foi depositada na lâmina de vidro; depois de 10 minutos de repouso fizemos o *sintiring* no forno que foi programado para elevar gradualmente a temperatura até 500 °C.

É aconselhável deixar os filmes arrefecerem até a uma temperatura ~60 °C antes da imersão nas soluções de N719. Depois da adsorção do sensibilizador, os filmes de camada simples foram identificados como FS30, FS40, FS50; e o de dupla camada como FD40. Na elaboração do filme de dupla camada (espessura ~2.6 µm) colocou-se uma outra camada em cima de um filme de camada simples e deixamos repousar alguns minutos antes do *sintering*.

A solução de N719 foi preparada dissolvendo alguns miligramas do corante N719 em álcool etílico absoluto (*Carlos Erba, minimum assay* (v/v) 99.8%). A agitação em banho de ultrasons durante 30 minutos garantiu a dissolução total do N719. Na solução de N719 (1.1×10^{-4} M) o espectro de absorção mostra duas bandas largas com λ_{max} de 531 nm e 388 nm de absorvâncias 1.55 e 1.46, respectivamente. Para investigar a degradação do N719 os filmes foram sujeitos a diferentes condições experimentais que a seguir serão descritos.

Espectros correspondentes a diferentes condições experimentais

FS30 – Espectro do filme imergido na solução de N719 ($\lambda_{\text{max}} = 2.83$ à 530 nm) durante 19 horas (20h-15h) tapado com folha de alumínio;

FS31 – tirado depois de estar 4 horas em acetonitrilo (11h-15h) não protegido da luz;

FS32 – mais de 24 horas exposto no ambiente do laboratório (15h-16h30).

FS40 – Espectro do filme imergido 19 horas (16h-11h) numa solução de N719 menos concentrada ($\lambda_{\text{max}} = 1.55$ à 530.5 nm) em seguida;

FS41 – em acetonitrilo durante 5 horas (11h35-16h35) desprotegido da luz do laboratório;

FS42 – espectro tirado depois de estar 24 horas (11h35-16h35) no ambiente do laboratório.

FS50 – Espectro do filme que esteve 19 horas (16h45-11h45) na solução de N719 ($\lambda_{\text{max}} = 2.27$ à 530 nm);

FS51 – tirado depois de estar no escuro e em acetonitrilo durante 5 horas (11h45-16h45);

FS52- espectro do filme deixado 24 horas (16h45-16h45) no ambiente do laboratório.

FD40 - Espectro da dupla camada durante 19 horas (20h-15h) na solução de N719 ($\lambda_{\text{max}} = 1.55$ à 530.5 nm) e;

FD41 – 26 minutos em acetonitrilo na presença da luz no laboratório;

FD42 – sujeito a irradiação durante 26 minutos com a lâmpada solar a 100 W;

FD43 – em ambiente do laboratório durante 24 horas (16h40-16h40).

A Figura 12 mostra a degradação do N719 adsorvido em filmes de TiO_2 (dupla camada). O filme foi colocado dentro da solução de acetonitrilo e depois irradiado durante 15 minutos com pulso de laser; excitação a 513 nm.

A mudança nas propriedades dos espectros do N719 adsorvido em filmes de TiO_2 mostram que, tal como se constatou no N3, o grau da degradação depende das condições ambientais que o filme está exposto. A Tabela 4 mostra os desvios dos comprimentos máximos de absorção dos filmes analisados.

Nas séries de complexos *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbH}_2)_2(\text{L})_2]$ onde $\text{L} = \text{NCS}^-$, CN^- , a absorção e a emissão mudam para maiores comprimentos de onda a medida que a força do campo do ligando decresce; o potencial $E_{1/2} \text{Ru}^{(\text{III})/(\text{II})}$ aumenta com a substituição do tiocianato pelo cianeto [29].

Tabela 4. Absorvância e λ_{max} do N719 adsorvido em filmes TiO_2 .

Filmes de TiO_2	λ_{max} (nm)	Absorvância
FS30	524	0.33
FS31	511	0.22
FS32	492.5	0.24
FS40	535	0.22
FS41	512	0.22
FS42	480.5	0.23
FS50	532	0.25
FS51	532	0.29
FS52	492	0.23
FD40	529	0.5
FD41	531	0.5
FD42	507	0.46
FD43	491	0.48
Solução de N719	531.5	0.58
(N719/TiO_2)	512	0.39
D (N719/TiO_2)	475.5	0.35

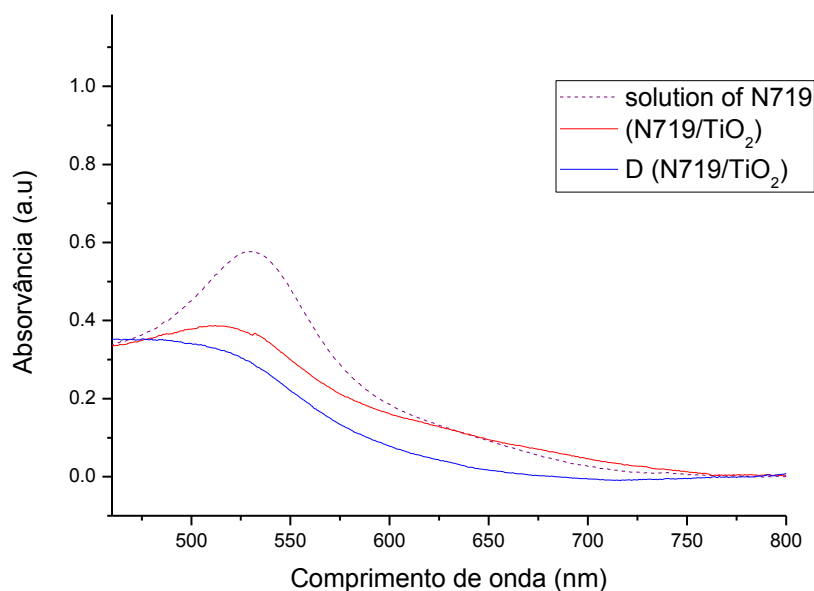


Figura 12. Espectro de absorção UV-Vis de N719 em solução de etanol (linha a tracejado) e do sensibilizador adsorvido no filme de TiO_2 . O espectro D (N719/ TiO_2) corresponde ao filme degradado após irradiação intensa com laser durante 15 minutos.

Experiências de calorimetria fotoacústica

Preparação dos filmes Para as experiências de PAC

Os corantes (N3, N719, N621, N749) são dissolvidos em etanol absoluto (*Sigma-Aldrich*; pureza > 99,8%) e colocados em banhos de ultrasons por 30 minutos.

O acetato do 5,10,15,20-tetraquisfenilporfirinato de Mn(III) (MnTPPS) foi utilizado como referência calorimétrica. O composto foi preparado seguindo os procedimentos descritos por Adler e colaboradores [30]. É uma referência calorimétrica solúvel em muitos solventes e permanece estável com o laser utilizado nas nossas experiências de PAC.

As lâminas de vidro (para microscopia, tamanho 1 x 76 mm) são previamente lavadas e enxaguadas com etanol.

Os filmes de TiO₂ (*Solaronix, Ti-Nanoxide HT/SP*) foram preparados usando a técnica de *Screen-Printing*, a qual a pasta é colocada sobre uma tela e espalhada na lâmina de vidro cobrindo uma área de 1 cm². Para se garantir maior homogeneidade e reprodutibilidade dos filmes, optamos por escolher a técnica de *Screen-Printing*. Os filmes de dupla camadas têm espessuras na ordem dos 2,6 micrómetros. A morfologia da superfície foi observada por microscopia electrónica de varrimento (SEM, *Scanning Electron Microscope*). A figura mostra a fotografia por SEM com a camada de filme de partículas nonocristalinas de TiO₂ depositada sobre a lâmina de vidro.

Depois de repousados no ar por alguns minutos, são levados ao forno de *sintering*, que foi programado para elevar gradualmente a temperatura até 500 °C. Os filmes são deixados arrefecer até a uma temperatura de 60-80 °C, de seguida imersos nas soluções em caixas de Petri, e cobertos para evitar a luz.

A Figura 11 exemplifica o formato e as dimensões dos filmes (Corante/TiO₂) usados na célula de PAC.

Caracterização espectroscópica dos filmes

Os filmes preparados em cima são imersos nas soluções dos corantes e na solução de MnTPPS, e cobertos para evitar estarem expostos à luz. As concentrações e os coeficientes de extinção molar ϵ das soluções estão na Tabela 5.

Tabela 5. Concentração da solução dos compostos dissolvidos em etanol.

Solução	λ (nm)	ϵ ($10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Absorvância	Concentração (mol/L)
MnTPPS	466	1.9	1.75	0.92×10^{-4}
N3	534.5	1.3	0.57	0.44×10^{-4}
N719	531	1.3	0.58	0.45×10^{-4}
N621	535	0.82	1.20	1.46×10^{-4}
N749	617	0.5	0.46	0.89×10^{-4}

Quando os filmes de TiO_2 estão sujeitos a diferentes condições experimentais, o grau de degradação dos compostos pode ser analisada através dos desvios dos comprimentos de onda no qual ocorre o máximo de absorção (λ_{max}). N621 e N749 têm comprimentos de onda de absorção máxima em solução de 535 e 413 nm, respectivamente (Figura 13).

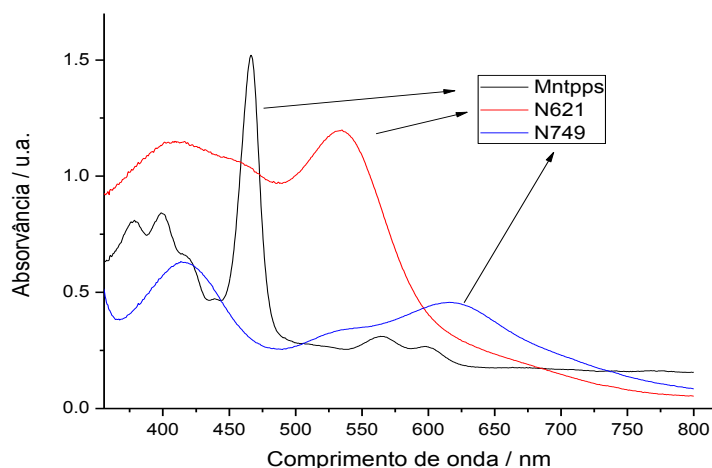


Figura 13. Espectros UV-vis de absorção de MnTPPS, N621 e N749 em solução de etanol.

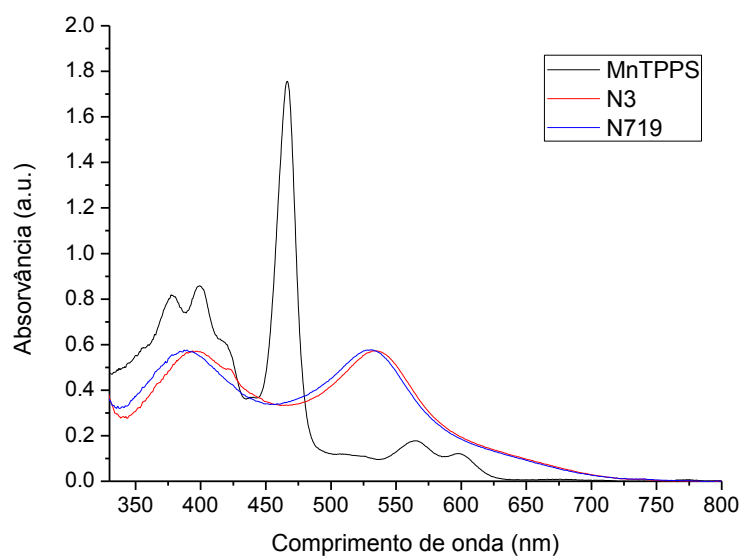


Figura 14. Espectros de absorção dos corantes N3, N719 e da referência calorimétrica em solução de etanol.

Os filmes foram colocados nas soluções durante 13 horas e mantidos ao abrigo da luz. Tiramos os espectros e logo em seguida imersos por mais 24 horas fazendo um total de 37 horas.

A absorção dos espectros tirados com o espectrofotômetro Shimadzu UV-2100 está representada nas Figuras 15 e 16.

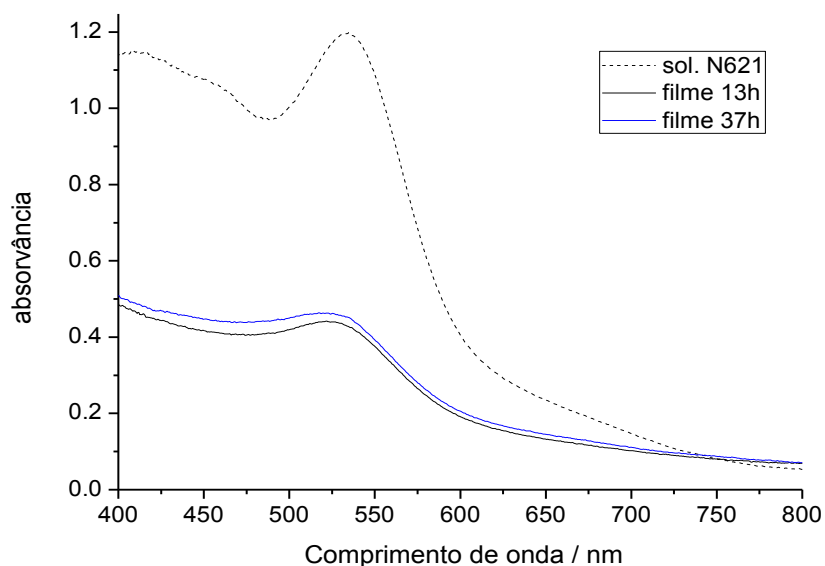


Figura 15. Espectros de absorção da solução N621 e dos filmes de TiO_2 imersos nesta solução durante 13 e 37 horas ao abrigo da luz.

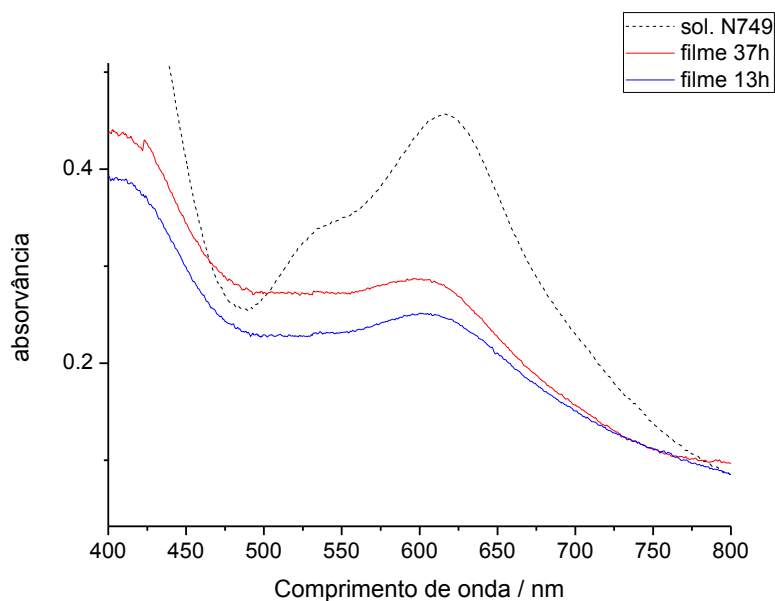


Figura 16. Espectros de absorção da solução N749 e dos filmes imersos nesta solução durante 13 e 37 horas.

Os resultados dos espectros de absorção UV-vis mostram um desvio para o azul ≈ 10 nm para ambos os filmes (TiO_2 |corante) quando comparados com os espectros das soluções as quais foram imersas. Para a espessura dos filmes de TiO_2 utilizados nesta experiência ($\approx 2,6 \mu\text{m}$) a adsorção atinge, em termos práticos, um ponto máximo depois de 13 horas nas soluções. A Tabela 6 apresenta os valores das absorvâncias das Figuras 15 e 16.

Tabela 6. Absorvâncias dos corantes em solução de etanol e adsorvidos em filmes de TiO_2 .

Corante	λ_{max} (nm) ^a	Absorvância
N621	535	1.20
$\text{TiO}_2/\text{N621}$ (13h)	525	0.44
$\text{TiO}_2/\text{N621}$ (37h)	525	0.46
N749	617	0.46
$\text{TiO}_2/\text{N749}$ (13h)	607	0.25
$\text{TiO}_2/\text{N749}$ (37h)	607	0.29
^a λ_{max} entre 500-600 nm		

Os desvios para o azul nas transições de transferência de carga metal-ligando estão associados principalmente ao aumento da energia do LUMO do ligando. Foram tirados espectros de absorção antes e depois das experiências de PAC para se avaliar os efeitos da fotodegradação. Tal como demonstramos em estudo anteriores sobre a degradação do N3 e N719, também nestes compostos o ligando tiocianato (NCS^-) pode sofrer reacções de isomerização $[(\text{RuL}_2(\text{SCN})_2; \text{L é o ligando polipiridina}]$ e perder o enxofre originando um produto mais estável $[\text{RuL}_2(\text{CN})_2]$.

Para diminuir a intensidade de laser incidente nas amostras usamos o amplificador de sinal.

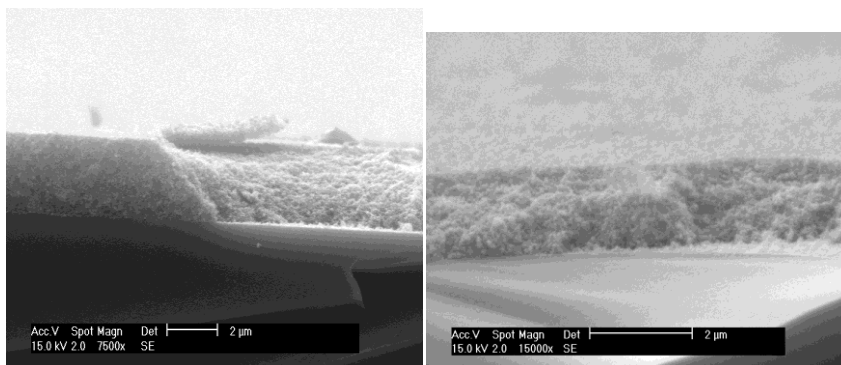


Figura 17. Imagem do filme transparente de TiO_2 obtida por microscopia electrónica de varrimento.

Metodologia e equipamentos da calorimetria fotoacústica

Nas experiências de PAC empregamos a segunda harmónica do laser Nd:YAG (EKSPLA PL 2143), com pulsos de duração 3 – 6 ns e frequência de repetição de 10 Hz. Antes do feixe de laser atingir perpendicular a amostra passando através da janela de Quartzo, a energia do laser é atenuada pelo atenuador para a intensidade desejada (100 - 150 μJ por pulso). A forma e a homogeneidade do feixe também dependem da posição do atenuador com o foco do feixe de luz. Deste modo, a variância dos sinais é menor e reduz-se os efeitos bifotónicos.

Uma média de 100 ondas (100 *shots*) foi analisada para a referência (filmes de TiO_2 com MnTPPS), amostra (filme de TiO_2 com o corante) e filmes de TiO_2 sem corante (*Background*).

Em cada experiência utilizamos quatro intensidades de laser por interposição de 3 filtros de densidade neutra com transmitância entre os 25 e 75%. A posição relativa de cada instrumento (Figura 18) deve ser igual durante toda a experiência.

A célula fotoacústica é preenchida com acetonitrilo (HPLC grade, 99,9%) a temperatura de 21 °C e usado como fornecido. A mudança de pressão introduzida no líquido é detectada com o transdutor Panametrics de 2.25 MHz (modelo 5676). O sinal é amplificado pelo amplificador, colectado no osciloscópio digital (Tektronix DSA601) e depois transferido para o computador para ser processado.

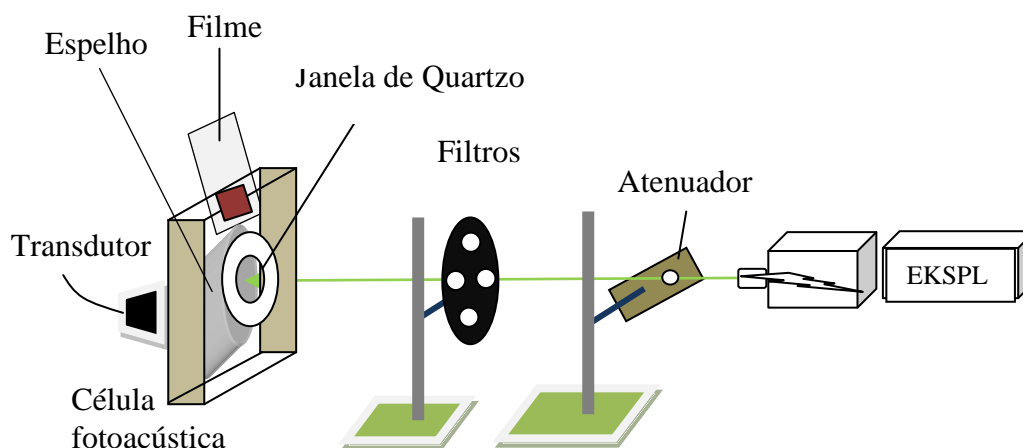


Figura 18. Disposição relativa de cada instrumento. O feixe de laser atravessa o atenuador do laser e os filtros com diferentes transmitância antes de atingir a janela de quartzo.

Desconvolução das ondas acústicas

O tipo de célula empregue nestas experiências é extremamente sensível mesmo quando a fluência do laser é baixa e o feixe se encontra desfocado. A intensidade do sinal fotoacústico observado usando corantes adsorvidos em filmes de TiO_2 é largamente maior do que nas experiências de PAC em soluções líquidas. Porém, os procedimentos para a recolha e análise de dados seguem os mesmos princípios da PAC resolvida no tempo em soluções líquidas [31].

A origem da onda acústica detectada pela frequência do transdutor é compreendida interpretando a cinética de decaimento dos transientes. No modelo cinético representado na Figura 21 a velocidade de injeção do electrão na banda de condução é muito rápida (< 100 ps) pelo que o transdutor de 2.25 MHz integra o sinal do calor depositado mas

não consegue uma resolução temporal. Quando o tempo de vida do transiente é superior a 2 microsegundos o transdutor não detecta a onda acústica.

A Figura 19 mostra a desconvolução da onda fotoacústica para o corante N621.

A fracção de calor imediatamente liberto por N621 (ϕ_1), medido pela razão entre a amplitude máxima do N621 e a amplitude máxima da referência (MnTPPS), é a informação que se obtém na desconvolução das ondas fotoacústicas.

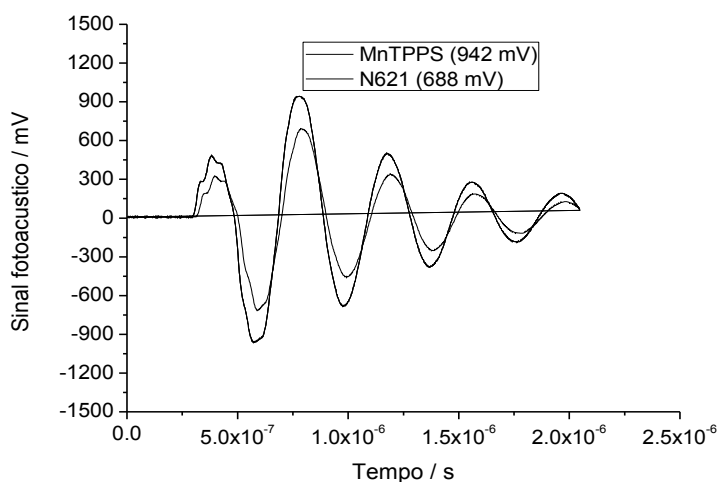


Figura 19. Ondas fotoacústicas da referência MnTPPS (sinal fotoacústico maior) e do N621 adsorvidos em filmes de TiO₂. A amostra e a referência têm absorvâncias de 0.55 no mesmo comprimento de onda de excitação (480 nm); solvente acetonitrilo.

Quando ϕ_1 varia com a intensidade do laser - existência de efeitos bifotônicos- o valor de ϕ_1 é calculado fazendo uma extrapolação para o zero da energia do laser.

Amplitude do Sinal fotoacústico do filme sensibilizado por N3

A Figura 20 mostra a mudança da amplitude do sinal fotoacústico por interposição dos filtros de transmitância de 100%, 83%, 52% e 27%. O sinal onda-T 100% corresponde à amplitude da referência calorimetria (MnTPPS) quando é usado o filtro de Transmitância de 100%. As amostras foram excitadas a 490 nm e a intensidade da luz do laser foi inferido a 150 μ J. Quando trocamos o filme da amostra (N3) com o filme da referência (MnTPPS), estes acabam por não ficar exactamente na mesma posição no

interior da célula fotoacústica, o que provoca um desfasamento temporal entre as ondas fotoacústica da amostra (onda-E) e a onda fotoacústica da referência (onda-T).

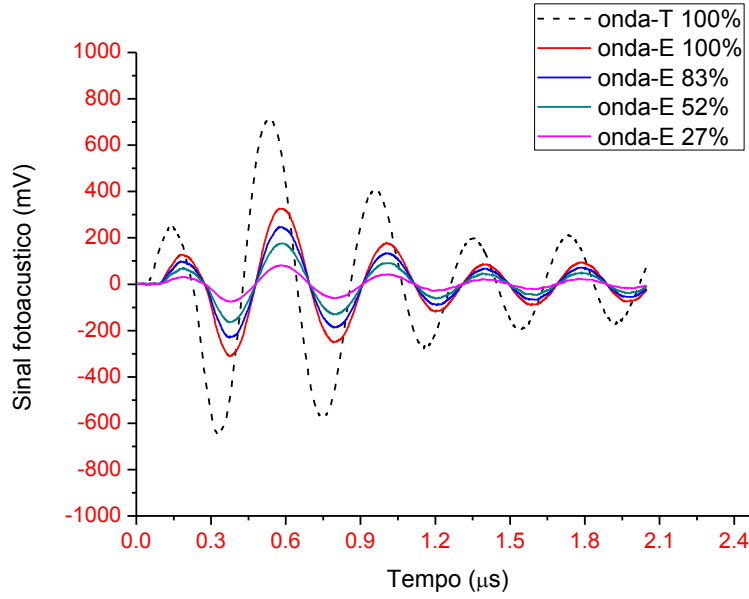


Figura 20. Dependência do sinal fotoacústico com a intensidade do laser para o N3 adsorvido no filme de TiO_2 (onda-E 100%, -E 83%, -E 52%, -E 27%). A onda fotoacústica de maior amplitude é causada pela referência calorimétrica (onda-T 100%).

Os resultados das experiências fotoacústicas e a desconvolução dos sinais fotoacústicos dos corantes N3, N719, N621 e N749 estão no Anexo I.

Mudança de volume e entropia

O sinal fotoacústico contém, para além da entalpia de formação do estado CS, a variação de volume associada com a electrostrição (ΔV_{es}) e a mudanças de volume estrutural que neste sistema é negligenciável. A comparação dos dados da PAC e as energias livre de Gibbs para o estado de separação de cargas (ΔG_{CS}) requer ainda a correcção da entropia de electrostrição do solvente (ΔS_{es}) e a entropia translacional do electrão (ΔS_t). Quando a separação de cargas é 100% eficiente e as mudanças de volumes estrutural são negligenciáveis, podemos então escrever [32]

$$\Delta G_{CS}^0 = -(1 - \phi_1)E_{hv} + K_{VE}\Delta V_{es} - T\Delta S_{es} - T\Delta S_t \quad (14)$$

onde $K_{VE} = \rho C_p / (MW\alpha)$ é a conversão entre volumes molares e energias. Neste parâmetro estão envolvidos a densidade do solvente, a capacidade calorífica a pressão constante, o peso molecular e o coeficiente de expansão térmica. Para iões livres incompressíveis em dielétrico contínuo, $K_{VE}\Delta V_{es}$ e $T\Delta S_{es}$ têm sinais opostos e quase se anulam a temperatura ambiente. Assumindo que o efeito do movimento do electrão quando injectado na banda de condução tem um comportamento semelhante a uma difracção ondulatória, podemos estimar $T\Delta S_t \approx 0.07$ eV a 298 K [32].

Deste modo, o sistema conduz à seguinte expressão,

$$\Phi_{CS}\Delta G_{CS}^0 \approx (1 - \phi_1)E_{hv} \quad (15)$$

onde E_{hv} é a energia de excitação, ϕ_{CS} o rendimento quântico do estado CS. Por causa da incerteza na compensação imperfeita entre as mudanças de volume e entropia usaremos $\Phi_{CS} = 0.99$.

Determinação da energia do estado de cargas separadas dos complexos de ruténio

Nesta classe de compostos a injeção de electrões é extremamente rápida, competindo efectivamente com decaimento radiativo e com o caminho da degradação no estado excitado [4].

Conhecendo a energia de excitação e a fracção de calor envolvido na injeção do electrão na banda de condução (Figura 21), a energia do estado de cargas separadas (CS) vem,

$$E_{CS} = \frac{(1 - \phi_1)E_{hv}}{\Phi_{CS}} \quad (16)$$

As energias envolvidas na excitação dos sensibilizadores, as fracções de calor depositados e os valores das energias do estado CS determinadas por PAC são mostrados na Tabela 7.

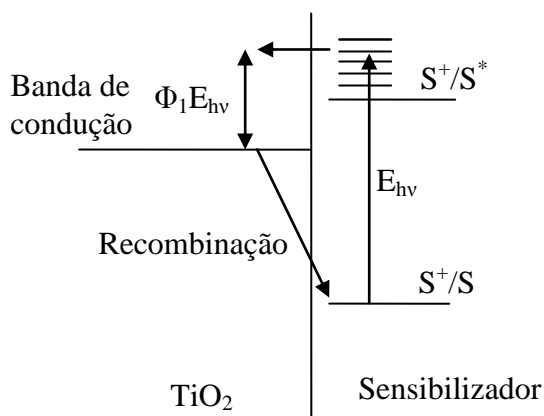


Figura 21. Representação esquemática do processo de transferência do electrão do sensibilizador adsorvido em filmes nanocristalinos de TiO_2 . Após a excitação do sensibilizador o electrão é injectado rapidamente (< 100 ps) para banda de condução, gerando o estado de cargas separadas.

A energia do estado de cargas separadas do N3 obtida por PAC (1.48 ± 0.03 eV) é coincidente com o valor estimado de ΔG_{CS} encontrado na literatura [27].

Para o N719, a orbital molecular de energia mais alta HOMO encontra-se destabilizada comparada com o N3 devido a doação da carga total para o metal, isto corresponde a uma energia superior de ~ 0.23 eV [33].

Segundo Angelis *et al.* [6] o modo de adsorção do sensibilizador tem influência na posição da banda de condução. O N621 adsorvido com os grupos ancorantes carboxílicos pertencentes a mesma bipyridina tem a energia da banda de condução menor com respeito ao N719 que pode adsorver em modos diferentes, por exemplo, com grupos ancorantes localizados em bipyridinas diferentes. Diferentes modos de adsorção têm diferentes influências na magnitude e orientação do momento dipolar com a superfície de TiO_2 . Experimentalmente este efeito explica a maior voltagem do N719 (~ 80 mV) comparado com N621 em DSSCs [27,34]. Somando ainda a diferença de energia HOMO entre o N3 e N621 (~ 0.22 eV) [20], obtém-se uma boa concordância com o valor calculado por PAC (0.99 ± 0.03 eV).

O potencial redox do estado fundamental do N749 é 0.2 eV menor do que o N719 [28], a diferença de 0.08 eV na E_{CS} indica níveis diferentes na posição das bandas de condução dos dois corantes.

Tabela 7. Comprimento de onda de excitação (λ_{exc}), fracção de calor detectado (ϕ_1) e energias do estado de cargas separadas determinadas por PAC.

Sensibilizador	λ_{exc} (nm)	ϕ_1	Energias CS ^a (eV)
N3	490	0.42	1.48 ± 0.03
N719	495	0.53	1.19 ± 0.03
N749	490	0.50	1.27 ± 0.03
N621	480	0.62	0.99 ± 0.03
^a Calculadas usando a Eq. (16)			

A concordância dos nossos resultados e os valores experimentais disponíveis confirmam que a calorimetria fotoacústica é uma ferramenta importante na previsão da diferença entre a energia HOMO e a posição da banda de condução do sensibilizador adsorvido no semiconductor de TiO₂.

Conclusão

Determinamos pela técnica de calorimetria fotoacústica resolvida no tempo a energia do estado de separação de cargas dos complexos de ruténio N3, N719, N749 e N621.

As DSSC que usam estes corantes e seus derivados são ainda empregues nas novas versões das células solares de Grätzel com bons desempenhos. A eficiência depende da densidade da corrente e do valor da voltagem em circuito aberto que é produzida por excitação dos corantes adsorvidos no semiconductor de TiO₂. Estes dois parâmetros fotovoltaicos são contudo afectados pela posição relativa da energia da banda de condução do semiconductor. A determinação das energias do estado de separação de carga por calorimetria fotoacústica permitiu-nos entender, por exemplo, a influência que a estrutura e o modo de absorção do sensibilizador têm na E_{cb} .

A calorimetria fotoacústica é uma técnica muito sensível e robusta, podendo ser utilizada para a determinação que outros factores tais como, a composição do electrólito e a qualidade do tratamento feita à superfície do semiconductor, têm na energia da banda de condução e consequentemente no desempenho das DSSC.

Referências

- [1] - O'Regan, B., Grätzel, M., A low-cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂film. *Nature* **1991**, 335, 737-740.
- [2] - M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382-6390.
- [3] - A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49-69.
- [4] - Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 20056-20062.
- [5] - M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8981-8987.
- [6] - F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Nano Lett.* **2007**, vol. 7, N° 10, 3189-3195.
- [7] - L. G. Arnaut, R. A. Caldwell, J. E. Elbert and L. A. Melton, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 5381-5389.
- [8] - P. R. Crippa, A. Vecchi and C. Viappiani, *J. Photopchem. Photobiol. B* **1994**, 24, 3-15.
- [9] - N. L. Yang, S. Y. Zhang, L. sun, M. Qu, X. J. Shui, H. L. Chen, *Ultrasonics* **2006**, 44, e1233-e1237.
- [10] - T. Gensch, C. Viappiani, *photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 699-721
- [11] - S. E. Braslavsky, G. E. Heibel, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1381-1410.
- [12] - S. -Y. Hou, W. M. Hetherington III, G. M. Korenowski, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 68, 282-284.
- [13] - D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamental of Analytical chemistry*, 7^a ed., Saunders College Publishing, **1991**.
- [14] - N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, **1991**.
- [15] - B. Valeur, *Molecular fluorescence: principles and applications*, Wiley-VCH, **2001**.
- [16] - M. K. Nazeeruddin, D. Di Censo, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 189-194.
- [17] - M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.

- [18] - Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. E. Moser, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7424.
- [19] - J. R. Durrant, S. A. Haque, E. Palomares, *Chem. Commun.* **2006**, 3279-3289.
- [20] - D. Kuciauskas, M. S. Freund, H. B. Gray, J. R. Winkler, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 392-403.
- [21] - R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265.
- [23] - W. J. Royea, A. M. Fajardo, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 11152.
- [24] - V. K. Thorsmølle, B. Wenger, J. Teuscher, C. Bauer, J. E. Moser, *Chimia* **2007**, 61, 631-634.
- [25] - H. Gerischer and F. Willig, *Top. Curr. Chem.* **1976**, 61, 31-84.
- [26] - J. E. Moser, D. Noulakis, U. Bach, Y. Tachibana, D. R. Klug, J. R. Durrant, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3649-3650.
- [27] - M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16835-16847.
- [28] - Michael Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42 (11), 1788-1798.
- [29] - R. Argazzi, N. Y. M. Ilha, H. Zabre, F. Odobel, C. A. Bignozzi, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1299-1316.
- [30] - A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2443-2445.
- [31] - C. Serpa, L. G. Arnaut, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 11075-11086.
- [32] - C. Serpa, J. Schabauer, A. P. Piedade, C. J. P. Monteiro, M. M. Pereira, P. Douglas, H. D. Burrows, L. G. Arnaut, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8876-8877.
- [33] - F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, *Nanotechnology*, **2008**, 19, 4244002.
- [34] - Md. K. Nazeeruddin, T. Bessho, L. Cevey, S. Ito, C. Klein, F. De Angelis, S. Fantacci, P. Comte, P. Liska, H. Imai, M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2007**, 185, 331-337.

Anexo I

Resultados das experiências de PAC

1.1 Experiência com o filme N3

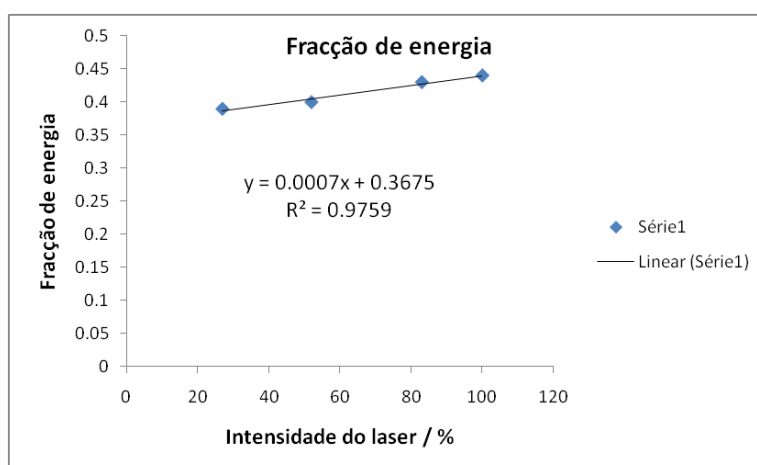
Irradiação do laser a 490 nm (2.53 eV)

Filtro	Ref	mV	Amostra	mV
	A1	712	B1	325
	A2	735	B2	319
100%		724		322
	A3	584	B3	244
	A4	600	B4	260
83%		592		252
	A5	411	B5	172
	A6	405	B6	152
52%		408		162
	A7	212	B7	80
	A8	206	B8	84
25%		209		82

A média das fracções de energia é igual a 0.42

$$E_{CS} = 1.48 \pm 0.02 \text{ eV}$$

Filtro	Fracção (ϕ)
100%	0.44
83%	0.43
52%	0.4
25%	0.39



I.2 PAC do corante N719 adsorvido no filme de TiO₂

Irradiação a 495 nm (2.505 eV)

Filtro	Ref.	Sinal (mV)	N719	Sinal (mV)
	I1	756	K1	403
	I2	732	K2	391
100%		744		397
	I3	689	K3	330
	I4	659	K4	330
83%		674		330
	I5	385	K5	211
	I6	407	K6	207
52%		396		209
	I7	187	K7	110
	I8	224	K8	107
27%		2006		109

A média de $\phi = 0.525$

$E_{CS} = 1.19 \pm 0.02$ eV

Filtro	ϕ
100	0.53
83%	0.48
52%	0.52
27%	0.53

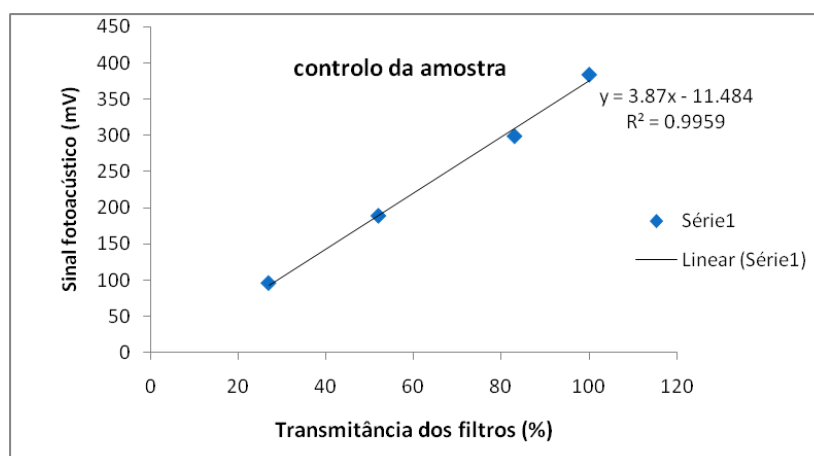
1.3 Determinação da Energia do estado de separação de cargas nos filmes sensibilizados por N749

$$\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$$

Filmes de dupla camada com absorvâncias de 0.33

Filtro	MnTTPS	Sinal (mV)	N749	Sinal (mV)
	C1	708	D1	386
	C2	718	D2	382
100%		713		384
	C3	564	D3	306
	C4	566	D4	292
83%		565		299
	C5	379	D5	189
	C6	382	D6	189
52%		380.5		189
	C7	194	D7	98
	C8	192	D8	94
27%		192		96

Filtro	ϕ
100%	384
83%	299
52%	189
27%	96



Filtros	ϕ
100%	0.54
83%	0.53
52%	0.497
27%	0.497

A média de $\phi = 0.5$

$$E_{\text{cs}} = 1.27 \pm 0.02 \text{ eV}$$

1.4 determinação da Energia do estado de separação de caras com o N621 adsorvido no filme de TiO₂.

Filmes de dupla camada, $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ (2.58 eV)

A absorvância dos filmes foi de 0.55

ϕ é igual a 0.62

$E_{\text{CS}} = 0.99 \pm 0.02 \text{ eV}$

Filtro	MnTPPS	Sinal mV	N621	Sinal (mV)
	A1	941.7	B1	688
	A2	893	B2	714
100%		917.35		701
	A3	799	B3	570
	A4	762	B4	557
83%		780.5		564
	A5	527	B5	353
	A6	500	B6	353
52%		513.5		353
	A7	287	B7	182
	A8	263	B8	182
27%		275		182

Filtro	ϕ
100%	0.76
83%	0.72
52%	0.69
27%	0.66

